

④198

⑩ 日本国特許庁(J P) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭62-79222

⑬ Int. Cl.⁴C 08 G 63/66
C 08 L 69/00

識別記号

NPT
LPP
LPQ
LPS

庁内整理番号

7142-4J
B-6609-4J
C-6609-4J
A-6609-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月11日

//C 08 L 69/00
25:04
71:04)

審査請求 未請求 発明の数 3 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体、それを含む重合体配合物およびその製造のための中間体

⑯ 特 願 昭61-194140

⑰ 出 願 昭61(1986)8月21日

優先権主張 ⑱ 1985年8月22日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 768457

㉑ 発 明 者 エドワード・ノーマン・ペーターズ アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、レノックス、ビー・オー・ボックス775(番地なし)
㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
㉓ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

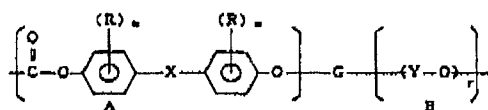
明 細 書

1. 発明の名称

ポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体、それを含む重合体配合物およびその製造のための中間体

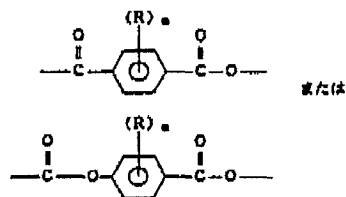
2. 特許請求の範囲

1. 実質的に脂肪族カーボネート結合を含まず、平均の重量平均分子量 M_w 約 15,000-40,000 を有し、下記的一般式で表わされるポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。



式中の反復単位 B は上記ブロック共重合体の 5-50 重量% を占める軟質ポリエーテルセグメントを構成して平均の数平均分子量 M_n 約 500-20,000 を有し、

G は

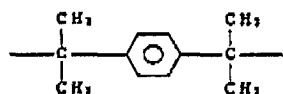


であり、

R は水素、塩素、臭素または炭素原子数 1-3 のアルキルであり、

m は 1 または 2 であり、

X は結合または $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキレン、 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ アルキリデン、 $\text{C}_3 - \text{C}_8$ シクロアルキレン、 $\text{C}_3 - \text{C}_8$ シクロアルキリデン、 SO_2 、 SO 、 O 、 CO または

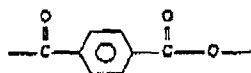


であり、

r は 6-450 であり、

Y は直鎖または枝分れ $C_2 - C_{15}$ アルキレンである。

2. G が



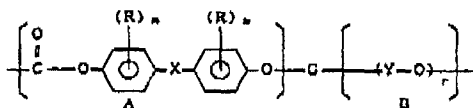
であり、 R が水素であり、 Y が $-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセグメント B の数平均分子量 M_n が約 1500-10,000 であり、ブロック共重合体の固有粘度が約 0.5-約 1.2 dl/g ($CHCl_3$ 中) である特許請求の範囲第 1 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

3. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセグメント B の数平均分子量 M_n が約 3,400 である特許請求の範囲第 2 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

4. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセ

グメント B の数平均分子量 M_n が約 8,000 である特許請求の範囲第 5 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

8. (a) 実質的に脂肪族カーボネート結合を含まず、平均の重量平均分子量 M_w 約 15,000-40,000 を有し、下記的一般式で表わされるポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体



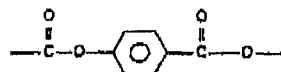
(式中の反復単位 B は上記ブロック共重合体の 5-60 重量%を占める軟質ポリエーテルセグメントを構成して平均の数平均分子量 M_n 約 500-20,000 を有し、

特開昭 62-79222 (2)

グメント B の数平均分子量 M_n が約 8,000 である特許請求の範囲第 2 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

5. Y が $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセグメント B の数平均分子量 M_n が約 2000 である特許請求の範囲第 2 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

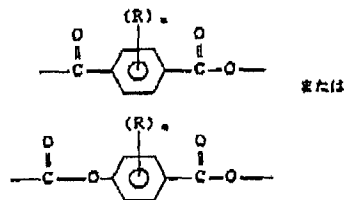
6. G が



であり、 Y が $-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセグメント B の数平均分子量 M_n が約 500-10,000 であり、ブロック共重合体の固有粘度が約 0.5-1.2 dl/g ($CHCl_3$ 中) である特許請求の範囲第 1 項記載のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体。

7. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、ポリエーテルセ

G は

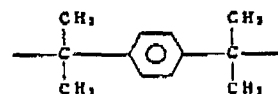


であり、

R は水素、塩素、臭素または炭素原子数 1-3 のアルキルであり、

m は 1 または 2 であり、

X は結合または $C_1 - C_8$ アルキレン、 $C_2 - C_8$ アルキリデン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン、 $C_4 - C_8$ シクロアルキリデン、 SO_2 、 SO 、 O 、 CO または



であり、

r は 5-450 であり、

Y は直鎖または枝分れ C_2-C_{15} アルキレンである) と、

(b) 上記成分 (a) と相溶性の少なくとも 1 種の熱可塑性重合体との配合物を含む成形用組成物。

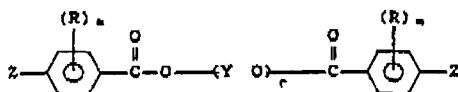
9. 熱可塑性重合体 (b) が芳香族ポリカーボネートである特許請求の範囲第 8 項記載の組成物。

10. 芳香族ポリカーボネートが二価フェノールとカーボネート前駆物質との反応生成物である特許請求の範囲第 9 項記載の組成物。

11. 二価フェノールがビスフェノール A で、カーボネート前駆物質がホスゲンである特許請求の範囲第 10 項記載の組成物。

12. 二価フェノールがビスフェノール A と 3, 5, 3', 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとの混合物よりなり、カーボネート前駆物質がホスゲンである特許請求の範囲第 10 項記載の組成物。

18. 次式:



[式中の R は水素、塩素、臭素または炭素原子数 1-3 のアルキルであり、

m は 1 または 2 であり、

Y は直鎖または枝分れ C_2-C_{15} アルキレンであり、

r は 6-450 であり、

Z は OH、 $-COCl$ または $-COBr$ である] の末端官能性の末端封鎖ポリエーテル。

19. R が水素で、Z が $-COCl$ で、Y が $-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 500-10,000 である特許請求の範囲第 18 項記載のポリエーテル。

20. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 3,400

特開昭 62-79222 (3)

13. 熱可塑性重合体 (b) がスチレン樹脂である特許請求の範囲第 8 項記載の組成物。

14. スチレン樹脂がスチレン-アクリロニリル共重合体樹脂である特許請求の範囲第 13 項記載の組成物。

15. 熱可塑性重合体 (b) がポリフェニレンエーテル樹脂またはポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン樹脂の組合せである特許請求の範囲第 8 項記載の組成物。

16. 熱可塑性樹脂がポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルである特許請求の範囲第 15 項記載の組成物。

17. 熱可塑性樹脂がポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとポリスチレン樹脂との組合せである特許請求の範囲第 15 項記載の組成物。

である特許請求の範囲第 19 項記載のポリエーテル。

21. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 8,000 である特許請求の範囲第 19 項記載のポリエーテル。

22. Y が $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 2,000 である特許請求の範囲第 19 項記載のポリエーテル。

23. R が水素で、Z が OH で、Y が $-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 500-10,000 である特許請求の範囲第 18 項記載のポリエーテル。

24. Y が $-CH_2CH_2-$ であり、上記ポリエーテルセグメントの数平均分子量が約 8,000 である特許請求の範囲第 23 項記載のポリエーテル。

3. 発明の詳細な説明

特開昭62-79222(4)

本発明は、共重合体樹脂、それを含む成形用組成物およびその製造に有用な中間体に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香族ポリカーボネートセグメントと脂肪族ポリエーテルセグメントとよりなり、脂肪族カーボネート結合を実質的に含まないブロック共重合体、このような共重合体と熱可塑性樹脂との配合物よりなる成形用組成物、およびこのブロック共重合体の製造に有用な末端官能性の末端封鎖ポリ(アルキレンエーテル)に関する。

発 明 の 背 景

一般式： $\text{-(ポリカーボネート)-G-(ポリエーテ}$

O

\parallel

ルグリコール)-【式中のGは式 -O-C-O- の結合単位である】で表わされるブロック共重合体が、ゴールドバーグ(Goldberg)の米国特許第3,030,335号から周知である。これらのブロック共重合体は主としてフィルムおよび繊維に、またそれだけでもしくは他の重合体との配合物と

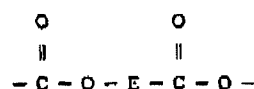
ポネートを配合相手の樹脂として用いた場合に低温での弾性特性のすぐれた熱可塑性成形用組成物を提供するとされている。成形用組成物として樹脂と配合する別のブロック共重合体が、ロベソン(Robeson)らの米国特許第4,285,075号、フォックス(Fox)らの米国特許第4,510,289号および同第4,511,693号に知られている。しかし、すべての場合に、ポリカーボネート-ポリエーテルを用いたとき、脂肪族カーボネート結合の含量が実質的な量となるのを避けるべきであることの重要性が認識されていないので、従来のブロック共重合体は不安定で、特に熱的に不安定である。

本発明者は、上記一般式のブロック共重合体に次式：



-C-O-E-C-O- および/または

して成形用樹脂に用いられている。ベンケ(Behnke)らの米国特許第4,436,839号に、これらのブロック共重合体を、透析、限外濾過または逆浸透用の膜の製造に用いることが開示されている。残念なことに、この種の材料の安定性は、75℃で24時間後の固有粘度の低下に象徴されるように、望ましいとは言えない。これは脂肪族カーボネート結合があるせいだと考えられる。シュレッケンバーグ(Schrockenberg)らの米国特許第4,217,437号に、炭酸アリールエーテルとのエステル交換反応により芳香族カーボネート(硬質)セグメントをポリエーテル(軟質)セグメントから分離することからなるアプローチが開示され、またアデルマン(Adelman)らの米国特許第4,252,922号では、ポリエーテルグリコールを、二価フェノールおよびホスゲンとの反応に先立って、脂肪族二酸でエステル化している。このようなブロック共重合体は、他の樹脂との配合物として有用であり、弾性特性のすぐれた熱可塑性成形用組成物、特に芳香族ポリカー

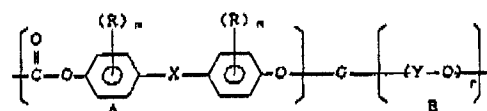


(式中のEは非置換または置換C₆-C₁₀アリーレンまたはヘテロアリーレン基である)の結合単位Gを付与すれば、顕著な熱安定性と他の熱可塑性樹脂との配合適性を有する1群の共重合体が見出された。このような価値ある材料を得る鍵は、脂肪族カーボネート結合を排除することと、1群の新規な末端官能性の末端封鎖ポリ(アルキレングリコール)を用いることである。ブロック共重合体、これと他の重合体との混合物、および末端封鎖ポリ(アルキレングリコール)が本発明の対象である。

発 明 の 概 要

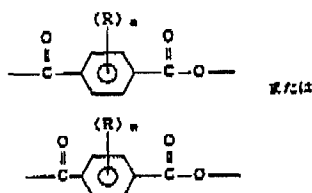
本発明によれば、実質的に脂肪族カーボネート結合を含まず、平均の重量平均分子量M_w約15,000-40,000を有し、下記的一般式で表わされるポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体を提供される。

特開昭62-79222(5)



式中の反復単位Bは上記ブロック共重合体の5-60重量%を占める軟質ポリエーテルセグメントを構成し平均の数平均分子量は約500-20,000を有し、

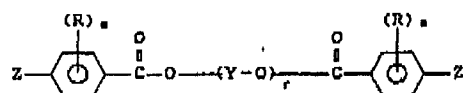
Gは



であり、

Rは水素、塩素、臭素または炭素原子数1-3のアルキルであり、

式：



〔式中のRは水素、塩素、臭素または炭素原子数1-3のアルキルであり、

mは1または2であり、

Yは直鎖または枝分れC₂-C₁₅アルキレンであり、

rは5-450であり、

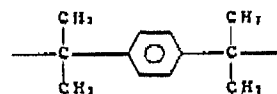
ZはOH、-COClまたは-COBrである〕の末端官能性の末端封鎖ポリエーテルを提供する。

具体的説明

本発明の実施にあたっては、すべての二価フェノール化合物が有用である。カーボネート共重合体の製造に関連して使用する二価フェノール化合物は、代表的には次の一般式で表わすことができる。

mは1または2であり、

Xは結合またはC₁-C₅アルキレン、C₂-C₅アルキリデン、C₃-C₁₅シクロアルキレン、C₃-C₁₅シクロアルキリデン、SO₂、SO、O、COまたは



であり、

rは5-450であり、

Yは直鎖または枝分れC₂-C₁₅アルキレンである。

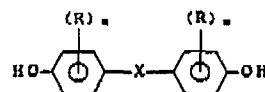
本発明によれば、

(a) 上記に定義した式のポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体と、

(b) これと相溶性の少なくとも1種の熱可塑性重合体と

の配合物を含む成形用組成物も提供される。

さらに別の好ましい観点からは、本発明は、次



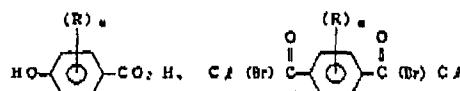
ここでR、Xおよびmは前記定義の通り。二価フェノール化合物において、置換基Rは同じでも異なってもよく、R次第である。本発明に使用できる二価フェノール化合物の例には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、1, 1-ビス-(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(3-イソプロ

特開昭62-79222(6)

ビル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタンおよびビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどがある。ジヒドロキシジフェニル、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルも含まれる。ジヒドロキシアリアルスルホン、例えば米国特許第3, 030, 335号に記載されたものも有用であり、例えばビス-(p-ヒドロキシフェニル)-スルホン、3'-クロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ピフェニルスルホンなどがある。米国特許第3, 030, 335号に記載されているエーテルのようなジヒドロキシ芳香族エーテルも有用である。このようなジヒドロキシジフェニルエーテルの例には、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ

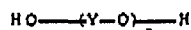
-3, 3'-ジ-イソブチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-イソブチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 3'-ジプロモジフェニルエーテルなどがある。これらの二価フェノールの混合物も使用でき、本明細書で二価フェノールと称する場合、このような材料の混合物も含まれるものとする。

本発明に用いる末端官能性の末端封鎖ポリアルケレングリコールはあらゆる脂肪族ジヒドロキシ化合物、すなわちグリコールから誘導される。これらを次式：



の化合物またはこれらの自明な化学的均等物と反応させる。脂肪族ジヒドロキシ化合物またはグリ

コールは、代表的には、次式で表わされる。



ここでYおよびrは前記定義の通り。Yはアルキレンおよびアルキリデン残基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、ブチリデン、イソブチリデン、アミレン、イソアミレン、アミリデン、イソアミリデンなどよりなる群から選ぶことができる。Yが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ であるのが好ましい。代表的にはポリアルキレンオキシドジオールは数平均分子量が約20, 000以下、好ましくは約500-18, 000(最高)である。

一般に、本発明に関連して有用なカーボネート共重合体は、二価フェノール化合物、カーボネート前駆物質(例えばホスゲン、カーボネートエステルなど)および脂肪族ジヒドロキシ材料すなわちグリコールを反応させて製造する。

カーボネートエステルを用いる場合、材料を、

約150で-300でまたはそれより高い温度で、1-15時間またはそれより長い時間反応させる。

1つの反応進行態様では、ホスゲンまたはホスゲンのような二塩基酸ハライドを有機塩基性材料、例えば第三アミン(例えばピリジン、N, N-ジメチルアニリン、キノリンなど)に溶解して用いることにより、反応を行う。塩基は不活性溶剤、例えば炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレンなど)およびハロカーボン(例えばクロロホルム、クロロベンゼン、塩化メチレンなど)で希釈してもしなくてもよい。第三アミンは、反応を促進し、良好な溶剤であり、しかも反応中に放出されるハロゲン酸の受容体として働くので、有利である。ホスゲン反応は広い温度範囲、例えば、0で以下から100で以上までの温度範囲で行うことができるが、25°-50でで反応は満足に進行する。反応は発熱反応なので、ホスゲンの添加速度を利用して反応温度を制御することができる。実質的に等モル量のホスゲンを使用できるが、1.5モルまでまたはそれ以上の過剰量を用いて

特開昭62-79222(フ)

もよい。溶剤中のジヒドロキシ反応物質の濃度も変えることができるが、約1-25重量%のジヒドロキシ化合物を含有する溶液を用いるのが扱い易く好適である。

反応を行うには、ジヒドロキシ反応物質をピリジンのような塩基に溶解し、次にかきまぜながら溶液にホスゲンと所望の流量でバブリングする。生成した共重合体を適当な手段で、例えば反応生成物を沈澱し得る操作液体、例えば炭化水素、アルコールなどに注ぐことにより、分離、精製する。沈澱は、共重合体溶液に非溶剤を加えることによっても行うことができる。無水の沈澱剤が好ましいが、水を用いることもできる。処理後、沈澱をピリジンおよびピリジン塩酸塩を除去する材料で洗い、乾燥して微粉生成物を得る。イソプロパノールは沈澱剤としても洗浄剤としても使用でき好都合である。

ホスゲンのほかに適当なホスゲンに似た二塩基酸ハライドには、例えばジプロモカルボニルおよびジヨードカルボニルならびに二価フェノールの

ビスハロホルメート（例えばヒドロキノン、ビスフェノールAなどのビスクロロホルメート）や、グリコールのビスハロホルメート（例えばエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコールなどのビスクロロホルメート）がある。当業者であればその他のカーボネート前駆物質も想起できるであろう。

共重合体は、ホスゲンをジヒドロキシ反応物質の水性アルカリ性溶液または懸濁液に加えることによっても製造できる。これは、不活性溶剤、例えば塩化メチレン、ベンゼン、トルエンなどの存在下で行うのが好ましい。第四アンモニウム化合物を用いて反応を促進することができる。

ブロック共重合体は、不均質相系にて「界面縮合」法により、ナトリウムビスフェノレート水溶液をホスゲンと塩化メチレンの存在下で反応させて製造するのが好ましい。この方法を以下に詳述する。

不均質相系内での相界反応法による製造が、例えばエス・エッチ・メリル (S.H. Merrill)、

「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. Polymer Sci.)」、55巻 (1961年)、343頁に記載されており、また不均質相系内でのピリジン法による製造が、例えばケー・ピー・ペリー (K.P. Perry)、ダブリュ・ジェイ・ジャクソン二世 (W.J. Jackson, Jr.) およびジェイ・アール・カールドウェル (J.R. Caldwell)、「インダストリアル・エンジニアリング・ケミストリ・プロダクション・リサーチ・デベロップメント (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.)」2巻 (1963年)、246頁に記載されている。

精製は、ポリカーボネートについて知られた方法で、例えば脱揮発型押出機で溶剤を蒸発除去することにより行う。

本発明によるポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体樹脂と、第2の相溶性の樹脂とよりなる成形用組成物は、普通の混合装置、例えば混練機（ニーダ）やスクリュウ押出機で製造するか、あるいは2成分の溶液を混合し、脱揮発型押出機にて成形用組成物を分離することにより製造

する。

これらの混合物は、一面において、低温でのノッチ付き衝撃強さが高く、比較的厚い壁厚での靱性が高く、透明であることが要求されるあらゆる場合に、フィルムおよび成形物品として使用できる。

本明細書および特許請求の範囲で用いる用語「相溶性」は、複数の成分重合体が加工中または加工後に各成分の成層を起さないような重合体のブレンドまたは組成物をいう。相溶性は異なる樹脂の混合物にとって非常に重要である。相溶性は均質性と特性の一体性を保証し、これによりその後の組成物の加工と使用が著しく容易になる。非相溶性ブレンドは主としてそれぞれの成分を含む個々の相に分離し、従って不混和性とみなすことができる。この特徴が、相境界での物理的吸引力が大抵低いことと相まって、通常、不混和性/非相溶性ブレンド系が貧弱な機械的特性を示す原因となっているので、有用な重合体ブレンドを製造することができない。2種の重合体のブレンド

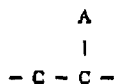
特開昭62-79222(8)

が単一のガラス転移温度(T_g)を示す場合、それは通常樹脂成分が相溶性であることを意味する。しかし、単一のT_gは相溶性ブレンドの必要条件ではない。

本発明によれば、ポリカーボネート-ポリエーテル共重合体樹脂と熱可塑性付加または縮合重合体樹脂とを溶融混合して相溶性組成物とし、熱可塑性組成物が提供される。

ポリカーボネート-ポリエーテルブロック共重合体と混合して相溶性組成物を形成する重合体は、ヘテロ基を含む反復基から誘導された単位よりなる。ヘテロ基は炭素および水素以外の原子を含む基で、そのような原子をヘテロ原子と呼ぶ。用語「ヘテロ基」はヘテロ原子自体を指すこともある。

ヘテロ基を含む重合体は、重合体鎖上の側基：



として、または重合体鎖中の結合



チレン樹脂、アルキルアクリレート樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂またはこれらの組合せであると言える。

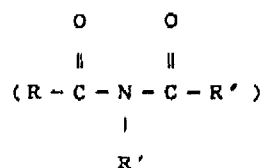
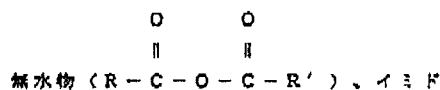
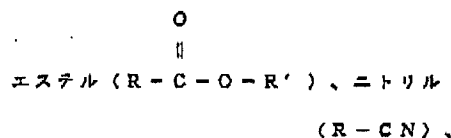
形成後は、得られた組成物は通常の方法で使用（またはさらに加工）することができる。その用途は、例えば包装に有用な強靱なフィルムである。組成物を射出成形または押出して各種の有用な熱可塑性物品を製造することもできる。

少なくとも2種の重合体成分に加えて、本組成物は通常の添加剤のいずれでも、それらが有用とされる目的に従って、含有することができる。これらの添加剤には難燃剤、耐衝撃性改良剤、顔料、色味付、補強材、例えばガラス繊維、酸化防止剤などがある。添加剤を組成物と組み合わせるのは溶融混合の前でも後でもよい。

ポリカーボネートと混合するのに適当な付加重合体は、スチレン樹脂、アルキルアクリレート樹脂、ハロゲン化ビニル重合体またはこれらの組合せよりなる群から選ばれる。

(a) スチレン樹脂

としてヘテロ基(A)を有する。ヘテロ原子の代表的な例には酸素、硫黄、窒素、ハロゲンなどがある。ヘテロ基の例には、



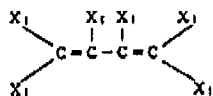
などがある。以上のことから、本発明の範囲内の重合体の具体例は、限定するわけではないが、ス

ここで使用するのに適当なスチレン樹脂はA B S 型重合体であり、その分子が化学結合した異なる組成の重合体部分2つ以上を含有する。この重合体を製造するには、共役ジエン、例えばブタジエンを重合するか、共役ジエンをこれと共重合可能な単量体、例えばスチレンと重合して重合体主鎖を形成するのが好ましい。主鎖の形成後、少くとも1種、好ましくは2種のグラフト用単量体を予め重合した主鎖の存在下で重合してグラフト重合体を得る。これらの樹脂は当業界でよく知られた方法で製造できる。

上述した主鎖重合体は、共役ジエン重合体、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、または共重合体、例えばブタジエン-スチレン、ブタジエン-アクリロニトリルなどであるのが好ましい。

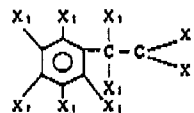
グラフト重合体の主鎖を形成するのに通常用いる特定の共役ジエン単量体は、次の一般式で表わされる。

特開昭62-79222(9)



ここで X_1 は水素、炭素原子数1-5のアルキル基、塩素および臭素よりなる群から選ばれる。使用できるジエンの例としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘプタジエン、メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、1,3-および2,4-ヘキサジエン；クロロおよびブロモ置換ブタジエン、例えばジクロロブタジエン、プロモブタジエン、ジプロモブタジエン、これらの混合物などがある。共役ジエンとしてはブタジエンが好ましい。

予め重合した主鎖の存在下で重合することのできる単量体または単量体群は、モノビニル芳香族炭化水素である。使用するモノビニル芳香族単量体は、次の一般式で表わされる。

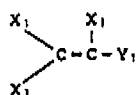


ここで X_1 は前記定義の通りである。モノビニル芳香族炭化化合物およびアルキル-、シクロアルキル-、アリール-、アルカリール-、アラルキル-、アルコキシ-、アリーロキシ-および他の置換ビニル芳香族炭化化合物の例には、スチレン、4-メチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 α -プロモスチレン、ジクロロスチレン、ジプロモスチレン、テトラクロロスチレン、これらの混合物などがある。使用するのに好ましいモノビニル芳香族炭化水素はスチレンおよび/または α -メチルスチレンである。

予め重合した主鎖の存在下で重合し得る第2群の単量体は、アクリル系単量体例えばアクリロニ

トリル、置換アクリロニトリル、および/またはアクリル酸エステル、例えばアクリロニトリルおよびアルキルアクリレート、例えばメチルメタクリレートである。

アクリロニトリル、置換アクリロニトリルまたはアクリル酸エステルは次の一般式で表わされる。



ここで X_1 は前記定義の通りで、 Y_1 はシアノおよびカルボアルコキシ（カルボアルコキシのアルコキシ基が1-約12個の炭素原子を含む）よりなる群から選ばれる。このような単量体の例には、アクリロニトリル、エタクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -プロモアクリロニトリルおよびメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレートおよびこれらの混合物

がある。アクリル系単量体としてはアクリロニトリルが好ましく、アクリル酸エステルとしてはエチルアクリレートおよびメチルメタクリレートが好ましい。

グラフト重合体の製造に際して、共役ジオレフィン重合体または共重合体、例えば1,3-ブタジエン重合体または共重合体が全グラフト重合体組成物の約50重量%を構成する。主鎖の存在下で重合される単量体、例えばスチレンおよびアクリロニトリルが、全グラフト重合体組成物の約40-約95重量%を構成する。

グラフト重合体組成物の第2群のグラフト用単量体、例えばアクリロニトリル、エチルアクリレートまたはメチルメタクリレートが、全グラフト共重合体組成物の約10-約40重量%を構成するのが好ましい。スチレンのようなモノビニル芳香族炭化水素が、全グラフト重合体組成物の約30-約70重量%を構成する。

重合体を製造する場合、主鎖にグラフトされる重合用単量体の或る割合を相互に結合させて遊離

特開昭62-79222(10)

共重合体として存在させるのが普通である。グラフト用単量体の1つとしてスチレンを使用し、第2のグラフト用単量体としてアクリロニトリルを使用すると、組成物の一部が遊離スチレン-アクリロニトリル共重合体として共重合する。グラフト重合体の製造に用いる組成物においてスチレンを α -メチルスチレン（または他の単量体）に代えた場合には、組成物の或る割合が α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体となる。また、 α -メチルスチレン-アクリロニトリルのような共重合体を加えてグラフト重合体-共重合体ブレンドにすることもある。ここでグラフト重合体-共重合体ブレンドとは、必要に応じて、グラフト重合体組成物に少なくとも1種の共重合体を配合して含むことを意味し、組成物には90%までの遊離共重合体を含有させることができる。

必要に応じて、エラストマー状主鎖をアクリレートゴム、例えば α -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどに基づくものとしてもよい。そのほか、少量のジエンをアクリレ

ートゴム主鎖に共重合して母材重合体とのグラフト化を改善することもできる。

これらの樹脂は当業界でよく知られており、多数が商業経路で入手可能である。

(b) アルキルアクリレート樹脂

ここで使用できるアルキルアクリレート樹脂には、メチルメタクリレートのホモポリマー（すなわちポリメチルメタクリレート）、またはメチルメタクリレートとビニル単量体（例えばアクリロニトリル、N-アリルマレイミドまたはN-ビニルマレイミド）またはアルキル基が1-8個の炭素原子を含むアルキルアクリレートまたはメタクリレート（例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレート）との共重合体がある。メチルメタクリレートの量はこの共重合体樹脂の約70重量%以上である。

アルキルアクリレート樹脂は、不飽和エラストマー状主鎖、例えばポリブタジエン、ポリイソブレンおよび/またはブタジエンまたはイソブレン

共重合体にグラフトすることができる。グラフト共重合体の場合、アルキルアクリレート樹脂がグラフト共重合体の約50重量%以上を構成する。

これらの樹脂は当業界で周知であり、商業経路で入手できる。

メチルメタクリレート樹脂の還元粘度は1%クロロホルム溶液中25°Cで0.1-約2.0 dl/gである。

(c) 塩化ビニル重合体

ここで用いるのに適当な塩化ビニル重合体は、ポリ塩化ビニルおよび塩化ビニルとオレフィン系不飽和重合性化合物とからなり、80重量%以上の塩化ビニルが組込まれた共重合体である。

共重合に適当なオレフィン系不飽和化合物としては、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデン、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリレートおよび α -アルキルアクリレートおよびそのアルキルエステル、アミドおよびニトリル、

メタクリル酸、マレイン酸または無水物、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、たとえばスチレンおよびビニルナフタレン、およびオレフィン系不飽和炭化水素、例えばエチレン-ビシクロ[2, 2, 2]-ヘプト-2-エンおよびビシクロ[2, 2, 1]-ヘプター-2, 5-ジエンがある。重合した酢酸ビニルを加水分解して、ポリマー中にビニルアルコール成分を与えることができる。

これらの塩化ビニル重合体は当業界で周知であり、溶液重合、乳化重合、懸濁重合または塊状重合のような普通の方法で製造できる。

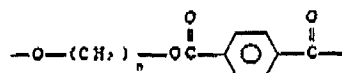
分子量が約40,000-約60,000である塩化ビニル重合体が好ましい。

(d) ポリエステル

ここで使用するのに適当なポリエステルは、2

特開昭62-79222(11)

—約10個の炭素原子を含む脂肪族または脂環式ジオールまたはその混合物と少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸とから誘導される。脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸とから誘導されるポリエステルは下記の一般式の反復単位を有する。



ここでnは2-14の整数である。

ポリエステルとしてはポリ(エチレンテレフレート)が好ましい。

上記ポリエステルに脂肪族酸および/または脂肪族ポリオールから誘導される単位を少量、例えば0.5-約2重量%導入してコポリエステルを形成することも意図されている。脂肪族ポリオールにはポリ(エチレングリコール)のようなグリコールが含まれる。これらの材料は、例えば米国特許第2,465,319号および第3,047,539号の教示に従ってつくることができる。

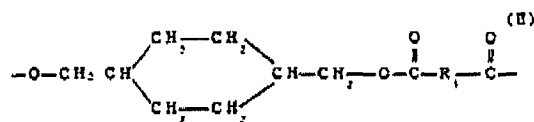
含む。縮合環を含む酸も存在でき、例えば1,4-または1,5-ナフタレンジカルボン酸がある。好ましいジカルボン酸はテレフタル酸またはテレフタル酸とイソフタル酸の混合物である。

別の好ましいポリエステルが、1,4-シクロヘキサジメタノールのシスまたはトランス異性体(またはそれらの混合物)を、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物と反応させることにより誘導できる。

さらに他の好ましいポリエステルは、シクロヘキサジメタノール、アルキレングリコールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるコポリエステルである。これらのコポリエステルの製造するには、例えば1,4-シクロヘキサジメタノールのシスまたはトランス異性体(またはその混合物)およびアルキレングリコールを芳香族ジカルボン酸と縮合して、コポリエステルを生成する。

ここで説明したポリエステルは商業経路で入手できるか、当業界で周知の方法、例えば米国特許第2,901,466号に記載された方法で製造

脂環式ジオールと芳香族ジカルボン酸とから誘導されるポリエステルを製造するには、例えば1,4-シクロヘキサジメタノールのシスまたはトランス異性体(またはその混合物)を芳香族ジカルボン酸と縮合して、次式の反復単位を有するポリエステルを生成する。



ここでシクロヘキサジメタノールはそのシスおよびトランス異性体から選ばれ、R₁は芳香族ジカルボン酸から誘導された脱カルボキシル化残基である炭素原子数6-20のアリール基を示す。

式II中の脱カルボキシル化残基R₁で表わされる芳香族ジカルボン酸の例には、イソフタル酸またはテレフタル酸、1,2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルなど、およびこれらの混合物がある。これらの酸はすべて1個以上の芳香族残基を

できる。

ここで使用するポリエステルは、固有粘度が50:40フェノール/テトラクロロエタン混合液又は類似溶剤中23°-30°で測定して約0.4-約2.0dl/gである。

(c) 芳香族ポリカーボネート

ここで熱可塑性ヘテロ基含有重合体として使用できる熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、ホモポリマーおよび共重合体およびこれらの混合物で、これらの固有粘度が塩化メチレン中25°で測定して約0.4-約1.0dl/gである。これらのポリカーボネートを製造するには、二価フェノールをカーボネート前駆物質と反応させる。使用できる二価フェノールの代表的な例としては、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2-2(3,5,3',5'-テトラブromo-4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、3,3'-ジクロロ

特開昭62-79222(12)

—4, 4'—ジヒドロキシジフェニル)メタンなどがある。ビスフェノール類の他の二価フェノールは前述してある。

勿論、カーボネート重合体またはインターポリマーの方がホモポリマーより、ヘテロ基含有芳香族カーボネート重合体の製造に用いるのに望ましい場合には、2種以上の異なる二価フェノール、または1種の二価フェノールとグリコールか、ヒドロキシまたは酸終端ポリエステルか、二塩基酸いずれかとの重合体を用いることができる。

芳香族ポリカーボネート重合体は当業界でよく知られた方法で、ホスゲンまたはハロホルメートを用いるとともに、分子量調節剤、酸結合剤および触媒を用いて製造することができる。上記反応を行う際に使用できる分子量調節剤には、一価フェノール化合物、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-プロモフェノール、第一および第二アミンなどがある。分子量調節剤としてフェノール化合物を用いるのが好ましい。

ポリカーボネートは、ホスゲンまたはハロホル

メートを使用したとき、1相系(均質溶液)または2相系(界面系)で製造できる。ジアリールカーボネート前駆物質を使用するときには、塊状反応が可能である。

(f) ポリ(アリアルエーテル)

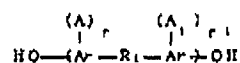
ここで用いるのに適当なポリ(アリアルエーテル)樹脂成分は、アリーレン単位間にエーテル結合とスルホン結合とが存在する、線状熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルポリスルホンである。これらの樹脂を得るには、二価フェノールのアルカリ金属塩とジハロベンゼノイド化合物とを反応させ、但しこれらのいずれかまたは両方がスルホンまたはケトン結合、すなわち—SO₂—または—CO—をアリーレン基間に含み、こうしてアリーレン単位およびエーテル単位に加えて、スルホンまたはケトン単位を重合体鎖に導入する。ポリスルホン重合体は、次式：



の反復単位よりなる基本構造を有する。ここでEは二価フェノールの残基であり、E'は原子価結

合に対してオルトまたはパラ位の1つ以上に不活性な電子吸引性基を有するベンゼノイド化合物の残基である。上記残基は両方とも芳香族炭素原子を介してエーテル結合に原子価結合されている。このようなポリスルホンは、例えば米国特許第3,264,535号および第4,108,837号に記載されたポリアリーレンポリエーテル樹脂類に包含される。

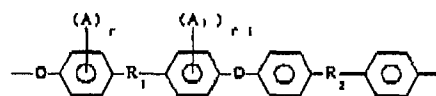
二価フェノールの残基Eは、次の構造式を有する二価フェノールから誘導される。



ここでArは芳香族基、好ましくはフェニレン基であり、AおよびA'は同じか異なる不活性置換基、例えば炭素原子数1-4のアルキル基、ハロゲン原子、すなわちフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、または炭素原子数1-4のアルコキシ基であり、rおよびr'は0-4の値の整数であり、R₁はジヒドロキシジフェニルの場合のように芳香族炭

素原子間の結合を要するか、二価の基、例えばCO、O、S、S-S、SO₂または二価の有機炭化水素基、例えばアルキレン、アルキリデン、シクロアルキレン、またはハロゲン、アルキル、アリアル、アルカリールなどで置換されたアルキレン、アルキリデンおよびシクロアルキレン基ならびにアルカリレンおよび芳香族基および両方のAr基に結合した類である。

代表的な好適な重合体は、米国特許第4,108,837号(承前)に記載されているような、次の構造式の反復単位を有する。



ポリ(アリアルエーテル)の還元粘度は、特定のポリエーテルに応じた適当な溶剤中適当な温度で測定して、例えば塩化メチレン中25℃で測定して、約0.4-約1.5 dl/gである。

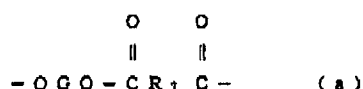
(g) コポリエーテルエステル・ブロック共重

特開昭62-79222(13)

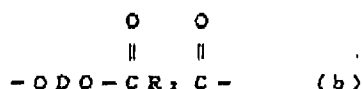
合体

ここで使用するのに適当なコポリエーテルエステルは当業界で周知であり、例えば米国特許第3,784,520号および第3,766,146号に記載されている。

ポリエステルは、多数の反復する鎖内長鎖および短鎖エステル単位を頭-尾関係にエステル結合を介して連結してなる。上記長鎖エステル単位は次の構造式：



で表わされ、上記短鎖エステル単位は次の構造式：



で表される。ここで、Gは約400-約3,500の分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールから末端ヒドロキシ基を除去した後に残る二価の基で、Dは約250以下の分子量を有

する低分子量ジオールからヒドロキシ基を除去した後に残る二価の基で、R₁は約300以下の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシ基を除去した後に残る二価の基である。但し、短鎖エステル単位がコポリエステルの約25-約65重量%を構成し、R₁基の約70%以上が1,4-フェニレン基であり、D基の約70%以上が1,4-ブチレン基であり、1,4-フェニレン基でないR₁基の割合(%)と1,4-ブチレン基でないD基の割合(%)の和が約30%を超えない。

重合体鎖中の単位について用いる用語「長鎖エステル単位」は、長鎖グリコールとジカルボン酸との反応生成物を意味する。このような「長鎖エステル単位」は、ここでのコポリエステル中の反復単位であり、上記構造(a)に対応する。長鎖グリコールは、分子量が約400-約3,500、好ましくは約600-約2,000の範囲にあるポリ(アルキレンオキシド)グリコールとすることができる。分子量が約600-約2,000の範囲にあるポリ(アルキレンオキシド)グリコー

ルから製造したコポリエステルが好適である。

重合体鎖中の単位について用いる用語「短鎖エステル単位」は、分子量が約550以下である低分子量化合物または重合体鎖単位を意味する。これらは、低分子量ジオール(約250以下)をジカルボン酸と反応させて上記構造(b)で表わされるエステル単位を形成することによって得られる。

反応して短鎖エステル単位を形成する低分子量ジオール(1,4-ブクンジオール以外)には、非環式、脂環式および芳香族ジヒドロキシ化合物が含まれる。好ましいのは炭素原子数2-15のジオール、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレンおよびデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサシ、シクロヘキサジメタノール、レゾルシノール、ヒドロキノ、1,5-ジヒドロキシナフタレンなどである。特に好ましいのは炭素原子数2-8の脂肪族ジオールである。使用でき

るビスフェノールの中には、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタンおよびビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンがある。

上述した長鎖グリコールまたは低分子量ジオールと反応させてコポリエステルを生成するジカルボン酸(テレフタル酸以外)は、脂肪族、脂環式または芳香族ジカルボン酸である。

使用できる代表的な脂肪族および脂環式ジカルボン酸は、セバシン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、グルタル酸、こはく酸、炭酸、シクロペンタジカルボン酸、デカヒドロ-1,5,7-ナフチレンジカルボン酸および4,4'-ビスシクロヘキシルジカルボン酸である。脂肪族の酸としてはシクロヘキサジカルボン酸が好ましい。

使用できる代表的な芳香族ジカルボン酸には、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸、2つのベンゼン環を有する置換ジカルボキシ化合物、例えばビス(p-カルボキシフェニル)メタンお

特開昭62-79222 (14)

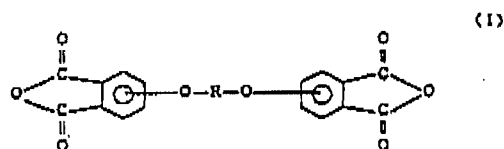
よびp-カルボキシフェニル/オキシ安息香酸がある。芳香族酸の中では、炭素原子数8-16のもの、特にフェニレンジカルボン酸、すなわちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

重合体に導入されたジカルボン酸の約70モル%以上がテレフタル酸で、重合体に導入された低分子量ジオールの約70モル%以上が1,4-ブタンジオールであるのが好ましい。従って、上記構造式(a)および(b)中のR₁基の70%以上が1,4-フェニレン基で、構造式(b)中のD基の70%以上が1,4-ブチレン基である。

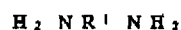
コポリエステルとしては、ジメチルテレフタレート、1,4-ブタンジオールおよび分子量約800-約1500のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールから製造したものが最適である。

ここに記載したコポリエーテルエステルは、当業界で周知の方法で、例えば米国特許第3,784,520号および第3,766,146号に記載の通りに、通常のエステル交換反応により製造するのが好都合である。

ポリイミドを製造するには、ほぼ等モル量の、次式:



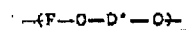
(式中のRは、例えば炭素原子数6-12のアリーレン基である)の芳香族ビス(エーテル無水物)と次式:



(式中のR¹は炭素原子数2-30のアルキレン、アリーレンなどの基である)の有機ジアミンとを、混合物を室温まで放冷したとき均質状態に留まる溶液を生成するフェノール系溶剤の存在下で反応させる。フェノール系溶剤へのポリイミドの溶液が得られる。ポリイミドの非溶剤、例えばメタノールでポリイミドのフェノール系溶剤混合物からの分離を行うことにより、ポリイミドを回収することができる。

(h) ポリヒドロキシエーテル

ここで使用できる熱可塑性ポリヒドロキシエーテルは次の一般式で表わされる:



ここでFは二価フェノールのラジカル残基でD^{*}はモノおよびジエポキシドから選ばれるエポキシドのラジカル残基で1個または2個のヒドロキシ基を含み、nは重合度を表わす整数で、約30以上、好ましくは約80以上である。

一般に、熱可塑性ポリヒドロキシエーテルを製造するには、重合条件下で、二価フェノールおよび1-2個のエポキシド基を含むエポキシドをほぼ等モル量にて、当業界で周知の方法で接触させる。

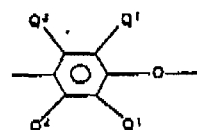
これらのポリヒドロキシエーテルは、当業界で周知の方法、例えば米国特許第3,238,087号、第3,305,528号、第3,294,747号および第3,277,051号に記載の方法で製造する。

(i) ポリイミド

これらのポリイミドは当業界で周知の方法、例えば米国特許第3,917,643号に記載の方法で製造する。

(j) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテルは一般に次式の構造単位を有する。



上記単位のそれぞれにおいて、Q¹はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、第一または第二低級アルキル(すなわち7個までの炭素原子を含むアルキル)、フェニル、2個以上の炭素原子がハロゲンまたは窒素原子をベンゼン環から分離したハロアルキルまたはアミノアルキル、炭化水素オキシ、または2個以上の炭素原子がハロゲンと炭素原子を分離したハロ炭化水素オキシであり、Q²はそれぞれ独立にQ¹について定義したのと同様の水素、

特開昭62-79222(15)

ハロゲン、第一または第二低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシまたはハロ炭化水素オキシである。適当な第一低級アルキル基の例には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、*n*-ヘキシル、2, 3-ジメチルブチル、2-, 3-または4-メチルペンチルおよび対応するヘブチル基がある。第二低級アルキル基の例には、イソプロピル、*sec*-ブチルおよび3-ペンチルがある。アルキル基はすべて被分れよりは直鎖であるのが好ましい。大抵の場合、各 Q^1 がアルキルまたはフェニル、特に C_{1-4} アルキルであり、各 Q^2 が水素である。

ホモポリマーおよび共重合体両方が含まれる。適当なホモポリマーは、例えば2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含むものである。適当な共重合体としては、このような単位を、例えば2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位と組み合わせて含むランダム共重合体がある。多くの適当なランダム共重合

体およびホモポリマーが当業界で知られている。グラフト共重合体、例えばポリフェニレンエーテル類にアクリロニトリルやビニル芳香族化合物（例えばスチレン）のようなビニル単量体およびポリスチレンやエラストマーのような重合体をグラフトすることにより得られるグラフト共重合体も包含される。他の適当なポリフェニレンエーテルに、カップリング剤を2つのポリフェニレンエーテル鎖のヒドロキシ基と反応させて重合体の分子量を増加した連結ポリフェニレンエーテルがある。カップリング剤は具体的には低分子重ポリカーボネート、キノン、炭素環式化合物およびホルマールである。

ポリフェニレンエーテルは一般に分子重（ここでこの用語を用いるときはいつでも、ゲル透過クロマトグラフィにより測定した数平均分子重である）が約5, 000-40, 000の範囲にあり、その固有粘度がほとんどの場合にクロロホルム中25℃で測定して約0.45-0.5dl/gの範囲にある。

ポリフェニレンエーテルは周知の方法で、代表的には少なくとも1種の対応するモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングにより製造することができる。特に有用で入手の容易なモノヒドロキシ芳香族化合物は2, 6-キシレノール（各 Q^1 がメチルで各 Q^2 が水素である）で、これから得られる重合体はポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）として特定できる。

ポリフェニレンエーテルの製造に有用であることが当業界で周知の種々の触媒系のいずれでも、本発明に用いるポリフェニレンエーテルの製造に用いることができる。大抵の場合、触媒系は少なくとも1種の重金属化合物、例えば銅、マンガンまたはコバルト化合物を、通例種々の他の材料と組み合わせて含有する。

第1の好適な触媒系群は、銅含有系である。このような触媒は、例えば米国特許第3, 306, 874号、第3, 306, 875号、第3, 914, 256号および第4, 028, 341号に開示されている。これらは通常、第一または第二銅

イオン、ハロゲン（すなわち塩素、臭素またはヨウ素）イオンおよび少くとも1種のアミンの組合せである。

第2の好適な触媒群はマンガ含有系である。これらの触媒は通常、二価のマンガおよびハロゲン、アルコキシドまたはフェノキシドのようなアニオンを含むアルカリ性の系である。大抵の場合、マンガは1種以上の錯形成および/またはキレート形成剤、例えばジアルキルアミン、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、 α -ヒドロキシ芳香族アルデヒド、 α -ヒドロキシアゾ化合物、 α -ヒドロキシオキシム（単量体および重合体）、 α -ヒドロキシアリールオキシムおよび β -ジケトンとの錯体として存在する。コバルト含有触媒系も有用である。

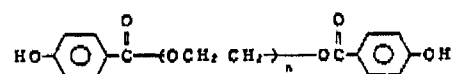
関連実施態様の説明

以下実施例により本発明を例示する。特許請求の範囲がこれらの実施例に限定されると解釈すべきではない。

実施例 1

真空導入管、真空装置、温度計および攪拌機を備えた1ℓフラスコに500g(0.0625モル)のポリ(エチレングリコール)(MW8,000)、19.02g(0.125モル)のp-ヒドロキシメチルベンゾエート、2mlのテトラブチルチタネートおよび0.5gの $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ を入れた。混合物を真空中で溶融するまで(80-100℃に)加熱した。次に混合物を真空中で230℃にゆっくり加熱した。混合物を真空中で冷却し、まだ温かく液体であるうちに貯蔵容器に移した。

生成した化合物は次式:



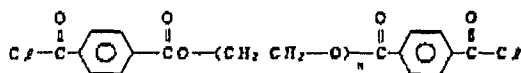
(nは約180)で表わされた。

実施例 2

2ℓのフラスコに70g(0.00875モル)の乾燥ポリ(エチレングリコール)(MW8,000)

後、反応混合物を冷却した。

生成した化合物は次式:



(nは約80)で表わされた。

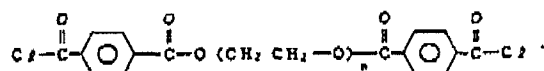
実施例 4

乾燥した2ℓのフラスコに300g(1.478モル)の塩化テレフタロイルを入れ、50-70℃に加熱した。1000g(0.5モル)のポリ(テトラメチレングリコール)(分子量2,000)を1.5ℓの塩化メチレンに溶解した乾燥溶液をゆっくり加えた。約500mlの溶液を加えた後、温度を約100℃に上昇させた。温度を所望のレベルに保つため、添加中に塩化メチレンを蒸留除去した。添加を3時間にわたって行った。100-110℃での加熱を2時間継続し、次に混合物を冷却した。

生成した化合物は次式:

00) 5.0g(0.0246モル)の塩化テレフタロイルおよび1mlのトリエチルアミンを入れた。混合物を80℃に15分間加熱し、次に冷却した。

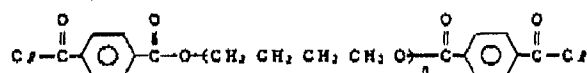
生成した化合物は次式:



(nは約180)で表わされた。

実施例 3

機械的攪拌機、蒸留装置、温度計および添加漏斗を取付けた、乾燥した2ℓのフラスコに、200g(0.985モル)の塩化テレフタロイルを入れた。1,000g(0.294モル)のポリ(エチレングリコール)(MW3,400)を1.5ℓの塩化メチレンに溶解し、フラスコにゆっくり加えた。塩化メチレンを蒸留除去し、次に温度を約100℃に上昇させ、添加を約3時間で完了させた。100-110℃にさらに2時間保った。



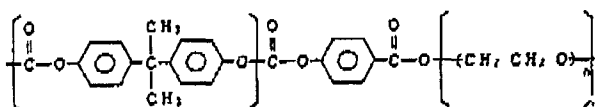
(nは約28)で表わされた。

実施例 5

界面重合用に組立てた2ℓのフラスコに70g(0.00875モル)の実施例1の末端封鎖ポリエチレングリコール、100g(0.438モル)のビスフェノールA、500mlの塩化メチレン、2mlの塩化メチレンおよび400mlの水を加えた。pHを11に上げ、混合物を0.75g/分で50分間ホスゲン化した。層を分離し、水洗し、塩酸で洗い、水洗してpH7とした。ブロック共重合体を熱湯(85-90℃)中で沈澱させた。その固有粘度は(CHCl_3 中で)0.92dl/gであった。

生成物は式:

特開昭62-79222(17)

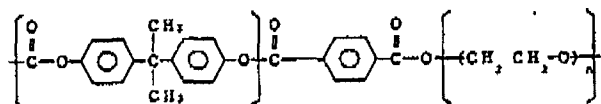


の単位を含んでいた。

実施例 8

実施例2の方法により製造した末端封鎖ポリエチレングリコールを冷却し、100g(0.438モル)のビスフェノールA、500mlの塩化メチレン、1mlのトリエチルアミンを加え、1時間かきまぜた。次に400mlの水を加え、pHを11に上げ、混合物を0.75g/分で50分間ホスゲン化した。生成物を実施例5のように分離したところ、固有粘度は(CHCl₃中で)0.75dl/gであった。

生成物は式：



ラストマー特性を示す望ましい特徴を示している。

実施例 8

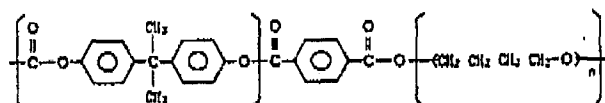
反応器に、1000g(4.380モル)のビスフェノールA、8.5gの塩化メチレンおよび15mlのトリエチルアミンを加えた。pHを11に上げ、1100g(0.324モル)の実施例3の末端封鎖ポリエチレングリコールを1.5gの塩化メチレンに溶解した溶液の1/4を10分間にわたって加えた。次にホスゲンを10g/分で10分間加えた。次に末端封鎖ポリエチレングリコール溶液の次の1/4を10分間にわたって加えた。さらに10分間かきまぜた後、9.0gのp-tert-ブチルフェノールを加えた。次にホスゲンを10g/分で10分間再び導入してから、末端封鎖ポリグリコール溶液の次の1/4を加えた。ホスゲンを10g/分で再び導入した。次に末端封鎖ポリグリコール溶液の最後の1/4を加え、最後にホスゲンを10g/分で17分間再び導入した。有機層を分離し、洗浄し、中和し(HClで洗浄し、次にH₂Oで2回洗浄)、重合体をステー

ムの単位を含んでいた。

実施例 7

71g(0.035モル)の実施例4の方法により製造した末端封鎖ポリテトラメチレングリコール、1.5g(0.0099モル)の連鎖停止剤としてのp-tert-ブチルフェノール、71g(0.311モル)のビスフェノールA、1mlのトリエチルアミン、450mlの水および550mlの塩化メチレンを、実施例5で説明した界面縮合法にしたがって、pH11で0.75g/分にて55分間ホスゲン化した。生成物の固有粘度は(CHCl₃中で)0.77dl/gであった。

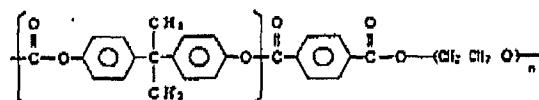
生成物は式：



の単位を含んでいた。標準試験方法によれば、引張係数は25,000psi、引張強さは5,400psi、破断点伸びは440%で、周囲温度でエ

ム沈殿で分離してから乾燥した。1584gが得られ、固有粘度は0.89dl/gであった。

ブロック重合体は式：



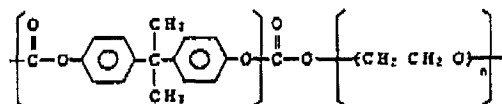
の単位を含んでいた。各反復単位は重合体の約50重量%を構成する。標準試験によれば、引張係数は610psi、引張強さは1500psi、破断点伸びは750%である。このブロック共重合体は周囲温度でエラストマー状である。

方法 A

比較的目的で、ゴールドバーグ(Goldberg)の「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polymer Sci. C.)」707頁(1962年)の手順に従って、70g(0.00875モル)のポリエチレングリコール(MW8000)および100g(0.438モル)のビスフェノールAおよびホスゲンを1000mlのピリジン中で縮合す

特開昭62-79222(18)

ることにより、ブロック共重合体を製造した。この重合体は固有粘度がクロロホルム中で0.86 dl/gで下記の構造の単位を有した。



方法 B

比較の目的で、実施例5の界面縮合法により未封鎖ポリエチレングリコールをブロック共重合体中に導入した。71g(0.0209モル)のポリエチレングリコール(MW3400)を、71g(0.311モル)のビスフェノールA、1mlのトリエチルアミン、450mlの水および600mlの塩化メチレンの存在下、0.75g/分にて43分間ホスゲン化した。ブロック共重合体は方法Aで示した構造を有し、固有粘度が1.38dl/g(CHCl₃中)であった。

本発明の効果を例証するために、ブロック共重合体の安定性を従来法で製造したものと比較した。

化合物を圧縮成形した。結果は次の通り。

実施例	共重合体(%)	観察結果	DSC(Tg)ガラス転移
9	10	透明、強靱	124℃
10	25	透明、強靱	100℃
11	40	透明、強靱	84℃

透明度および靱性の高い可溶性配合物が得られる。

実施例 12

実施例9の手順を繰返した。ただし、芳香族ポリカーボネートを50:50ポリ(ビスフェノールA/ジキシレノールスルホンカーボネート)に代え、実施例8のブロック共重合体を25重量%用いた。185℃の単一ガラス転移温度を有する透明で強靱な配合物が得られた。

実施例 13-15

実施例8のブロック共重合体25重量%と下記の重合体：スチレン-アクリロニトリル樹脂(SAN)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェ

ニレンエーテル)(PPO)、および75:25ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)結晶質ポリスチレン(PPO/PS)のいずれか75重量%との配合物を製造する。すなわち、両者のクロロホルム溶液を混合し、蒸発乾燥し、510℃で成形してフィルムとする。未変性の樹脂も成形する。サンプルを折りたたみ、その耐衝撃性を見ることにより靱性を調べる。下記の結果を得た。

実施例	結合基	固有粘度		
		初期	老化後	変化率(%)
方法A	脂肪族カーボネート	0.88	0.60	30
(従来法)				
5	エステル-フェノール	0.92	0.86	6.5
6	エステル-エステル	0.75	0.72	4

エステル-エステルおよびエステル-フェノール(またはエステル-芳香族カーボネート)結合を使用することにより、ポリ(カーボネート-エーテル)ブロック共重合体の安定性が著しく高くなることがわかる。

実施例 9-11

実施例8のブロック共重合体をポリ(ビスフェノールA)カーボネートと配合した。すなわち両者のクロロホルム溶液を混合し、蒸発乾燥し、配

ニレンエーテル)(PPO)、および75:25ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)結晶質ポリスチレン(PPO/PS)のいずれか75重量%との配合物を製造する。すなわち、両者のクロロホルム溶液を混合し、蒸発乾燥し、510℃で成形してフィルムとする。未変性の樹脂も成形する。サンプルを折りたたみ、その耐衝撃性を見ることにより靱性を調べる。下記の結果を得た。

実施例	熱可塑性樹脂	組成(vt%)		観察結果
		実施例8	実施例8	
13A*	SAN	100	-	脆い
13	SAN	75	25	強靱
14A*	PPO/PS	100	-	脆い
14	PPO/PS	75	25	強靱
15A*	PPO	100	-	脆い
15	PPO	75	25	強靱

* 比較例

特開昭62-79222(19)

本発明の配合物は、きもなくば脆い商業的に重要な熱可塑性樹脂を強靱にしている。

上述した特許および刊行物はすべて本発明の先行技術を示すものとして引用してある。上記教示内容に従って本発明の他の変更や改変が可能であることが明らかである。従って、本発明の特定の実施例に種々の変更が可能で、これらも本発明の範囲内に入ると理解すべきである。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

代理人 (7630) 生 沼 徳 二